

⑤

AC

Int. Cl.:

C 12 c, 9/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

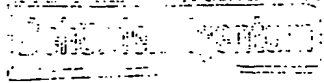
DEUTSCHES PATENTAMT



⑥

Deutsche Kl.:

6 a, 13



⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

⑮

# Auslegeschrift 2 127 618

Aktenzeichen: P 21 27 618.6-41

Anmeldetag: 3. Juni 1971

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 23. November 1972

Ausstellungspriorität: —

⑲

Unionspriorität

⑳

Datum: —

㉑

Land: —

㉒

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Hopfenextrakten

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: HAG AG, 2800 Bremen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt: Vitzthum, Otto, Dr. rer. nat., 2800 Bremen;  
Hubert, Peter, 2820 Bremen-Lesum; Sirtl, Wolfgang, 2800 Bremen

⑤6

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DI 2127618

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Gewinnung von Hopfenextrakten durch Extraktion von luftgetrocknetem Hopfen mit Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man den Hopfen mit in bezug auf Druck und Temperatur überkritischem  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , Äthan, Äthylen allein oder in Mischungen miteinander oder mit  $\text{CO}_2$  extrahiert und aus der erhaltenen Lösung den Extrakt durch Senken des Druckes auf unterhalb des kritischen Druckes abscheidet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Extraktionsdrücken von 100 bis 220 atü arbeitet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den gewonnenen Extrakt bei einer weiteren überkritischen Extraktion bei Drücken von 100 bis 150 atü auftrennt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man einen mit trockenem, überkritischem  $\text{CO}_2$  extrahierten Hopfen anschließend einer zweiten Extraktion mit nunmehr feuchtem, überkritischem  $\text{CO}_2$  unterwirft und den hieraus erhaltenen Extrakt mit dem aus der Extraktion mit trockenem, überkritischem Gas erhaltenen Extrakt mischt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man während des Abscheidens eine Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur einhält.

Es ist seit längerer Zeit in ständig zunehmendem Maße üblich geworden, für Brauzwecke an Stelle von Naturhopfen Hopfenextrakt zu verwenden. Dieser hat eine Reihe von Vorteilen, vor allem in preislicher Hinsicht, aber auch in bezug auf die Verfahrenstechnik des Brauwesens und die Qualität des Bieres. So sind inzwischen eine große Zahl von Veröffentlichungen zur Gewinnung von Hopfenextrakten erschienen, die zunächst alle die Harzanteile und ätherischen Öle des Naturhopfens mit organischen Lösungsmitteln extrahieren. Hier kommen zur Anwendung halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, daneben Methanol, Äthanol, Aceton, n-Hexan usw. allein oder auch in Mischungen miteinander. Dabei werden in erster Linie die reinen Harzanteile und ätherischen Öle des Hopfens extrahiert, daneben aber je nach Polarität und Selektivität der Lösungsmittel auch schon zum Teil Gerbstoffe u. ä. Einige Verfahren arbeiten auch mit Mischungen aus organischen Lösungsmitteln und ammoniakalischen, wäßrigen Lösungen, um Harzanteile und Gerbstoffe usw. in einem Arbeitsgang zu extrahieren. Spätere Verfahren extrahieren auch von vornherein mit Wasser, wobei dann die wäßrige, Isomerisierungsprodukte enthaltende Lösung für Brauzwecke eingesetzt wird.

Häufig wird jedoch so gearbeitet, daß im ersten Extraktionsschritt hauptsächlich oder ausschließlich die Harzanteile herausgelöst werden und die Hopfen-

treber dann, nach Dämpfung zum Vertreiben der enthaltenen Lösungsmittel, einer zweiten Extraktion mit Wasser unterworfen wird. Lösungsmittel- und Wassereextrakte werden zum fertigen Hopfenextrakt vereinigt. Außerdem werden auch die reinen Lösungsmittel-extrakte, also die weitgehend gerbstofffreien Harzanteile, allein bereits für Brauzwecke eingesetzt, wobei sich herausgestellt hat, daß diese zu einer besonders guten Schaumstabilität des Bieres führen, während gleichzeitig Farbe, Kältestabilität und Geschmack nur wenig von den Bieren differieren, die mit gerbstoffhaltigem Extrakt hergestellt wurden (H. Schilf arth, Mschr. Brauerei 18, 65—77, 1965).

Allen bisher bekanntgewordenen Verfahren haftet als gemeinsamer Nachteil an, daß die Lösungsmittel aus den Hopfenextrakten wie aus den Trebern entfernt werden müssen. Beim Extrakt gelingt dies nur unvollständig, da es sich um sirupöse oder pastöse Massen handelt, die Lösungsmittelreste nur sehr schwer freigeben. Hinzu kommt, daß der chemische Einfluß der Lösungsmittel, auf die Hopfeninhaltsstoffe in vielen Fällen unklar ist. Zumindest wurde und wird aber der Nachweis bzw. die Entfernung von Lösungsmittelresten im Extrakt mit erheblichem technischem und wissenschaftlichem Aufwand betrieben, da diesem Punkt wegen der geltenden Reinheitsgebote besondere Aufmerksamkeit zu widmen ist. Ein weiterer Nachteil ist die je nach Lösungsmittel wechselnde Zusammensetzung der Extrakte.

Die vorliegende Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Gewinnung von wahlweise gerbstofffreien oder gerbstoffhaltigen Hopfenextrakten, bei dem sämtliche Nachteile der bisherigen Methoden, wie Lösungsmittelreste im Extrakt, Bildung toxischer Substanzen, unterschiedliche Extraktzusammensetzungen usw. ausgeschlossen sind.

Die Erfindung beruht auf der Beobachtung, daß in bezug auf Druck und Temperatur überkritisches  $\text{CO}_2$  ein gutes und zudem noch gesundheitlich völlig unbedenkliches Lösungsmedium für die im Hopfen befindlichen Harzanteile und ätherischen Öle ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Gewinnung von Hopfenextrakten durch Extraktion von luftgetrocknetem Hopfen mit Lösungsmittel ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Hopfen mit in bezug auf Druck und Temperatur überkritischem  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CHF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , Äthan, Äthylen allein oder in Mischungen miteinander oder mit  $\text{CO}_2$  extrahiert und aus der erhaltenen Lösung den Extrakt durch Senken des Druckes auf unterhalb des kritischen Druckes abscheidet.

Die Erfindung wird nachstehend an dem als Extraktionsmittel besonders bevorzugten  $\text{CO}_2$  näher beschrieben, jedoch lassen sich auch die anderen oben genannten Gase allein oder in Mischungen miteinander mit gleichem Erfolg wie bei  $\text{CO}_2$  einsetzen. Sie sollen vor dem Einsatz vorgereinigt werden.

Eine Extraktion ist auch mit flüssigem  $\text{CO}_2$  möglich, doch ist dessen Lösungsvermögen geringer als das des überkritischen Mediums, was auch für die übrigen obengenannten Gase gilt. Jedoch ändert sich das Lösungsvermögen beim Übergang in den überkritischen Zustand sprunghaft und ist hier erheblich größer.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens, welche durch die Zeichnung erläutert wird, arbeitet man wie folgt:

Die Ventile 1, 2, 3 und 4 sind geöffnet, alle anderen

geschlossen; das heizbare Druckrohr *A*, dessen Ein- und Ausgänge mit sehr feinporigen Metallfilterplatten versehen sind (Filterschwelle  $5\mu$ ), wird mit naturfeuchtem Hopfen beschickt. Die gesamte Anlage wird zuerst mit trockenem  $\text{CO}_2$ -Gas von Luft freigespült. Eine Flüssiggaspumpe drückt dann zunächst flüssiges  $\text{CO}_2$  durch den Wärmetauscher *W1*, in dem das Medium auf überkritische Bedingungen des Drucks und der Temperatur gebracht wird. Es durchströmt den Hopfen in Rohr *A*, wobei es sich mit Harzanteilen und ätherischen Ölen im Sinne einer »überkritischen Lösung« belädt. In den Behälter *B* hinein wird das beladene Medium mittels eines Drosselventils durch den Wärmetauscher *W3* entspannt, wobei der Druck kleiner werden muß als  $p_{\text{krit.}, \text{CO}_2}$ , während die Temperatur entweder höher oder niedriger sein kann als  $t_{\text{krit.}, \text{CO}_2}$ . Hierbei erfolgt eine Systementmischung, d. h. die gelösten Hopfenbestandteile fallen aus und sammeln sich im Behälter *B* an.  $t_B < t_{\text{krit.}, \text{CO}_2}$  führt zur Verflüssigung des  $\text{CO}_2$ , wobei sich auch das aus dem Hopfen stammende, mitgeführte Wasser entmischt, bei  $t_B > t_{\text{krit.}, \text{CO}_2}$  entmischen sich nur die Harze und ätherischen Öle und nur sehr wenig Wasser, so daß in diesem Fall ein wasserarmer Harzextrakt gewonnen wird. Diese Verfahrensweise wird bevorzugt. Erfolgt eine Verflüssigung des  $\text{CO}_2$  im Behälter *B*, so muß wegen der Löslichkeit der Extrakte im flüssigen  $\text{CO}_2$  aus der Dampfphase oberhalb der Flüssigkeit gasförmiges  $\text{CO}_2$  angesaugt werden. Der extraktfreie Gasstrom verflüssigt sich im Wärmetauscher *W2*, wird durch die Pumpe gefördert und tritt als reines Lösungsmedium wieder in das Rohr *A* ein usw. Die Betriebsdauer liegt, je nach Anlagengröße, Verfahrensparametern und dem gewünschten Extraktionsgrad bei etwa 2 bis 10 Stunden.

An Stelle der Flüssiggaspumpe kann auch ein Kompressor eingesetzt werden. In diesem Fall ändert sich die Funktion der Wärmetauscher, da der Gasstrom z. B. vor Eintritt in den Kompressor im Wärmetauscher *W2* auf eine  $t > t_{\text{krit.}}$  gebracht werden muß. In praxi schaltet man die Wärmetauscher zusammen, so daß ein hinsichtlich des Energiebedarfs besonders ökonomischer Betrieb möglich wird.

Nach Ende der Extraktion überführt man das  $\text{CO}_2$  bis auf die Menge, die sich im Behälter *B* befindet, zurück in die Tanks. Die Ventile 5 und 6 sind dabei geöffnet, alle anderen geschlossen. Man sorgt vorher dafür, daß im Behälter *B* eine gewisse Menge flüssiges  $\text{CO}_2$  verbleibt, welches dann ebenfalls aus der Dampfphase abgepumpt wird, wobei man die Temperatur des Inhalts von *B* bis auf max.  $-10^\circ\text{C}$  absinken läßt. Der Extrakt ist dann so fest, daß er mit mechanischen Schabern dem Behälter verlustlos entnommen werden kann. Er enthält noch eine gewisse Menge  $\text{CO}_2$ , das bei der nachfolgenden Erwärmung und Lagerung bei etwa  $0^\circ\text{C}$  allmählich abdampft und für das luftempfindliche Material gleichzeitig als Inertgas-Atmosphäre dient.

Das Gesamtharz des Hopfens ist quantitativ extrahierbar, und die Analyse des  $\text{CO}_2$ -Extraktes zeigt, daß er neben Wasser fast nur die Harzkomponenten enthält. Ein besonderes Merkmal des Verfahrens ist es, daß man die für die Bittere wichtigen  $\alpha$ -Säuren dem Hopfen quantitativ, die  $\beta$ -Fraktion und die Hartharze entweder ebenfalls völlig oder nur zu einem gewissen Teil entziehen kann, wobei hier auch wieder Differenzierungen zwischen den letzteren beiden Komponenten möglich sind. Dadurch hat man es in der Hand,

Extrakte mit besonders hohen  $\alpha$ -Säuregehalten herzustellen.

So kann man nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung den gesamten Weichharzanteil und die ätherischen Öle des Hopfens, jedoch weniger als 1% des Hartharzanteils, extrahieren, indem man bei Extraktionsdrücken von 100 bis 220 atü arbeitet.

Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die gesamten  $\alpha$ -Säuren und die ätherischen Öle, jedoch weniger als 100% der im Hopfen enthaltenen  $\beta$ -Säuren sowie weniger als 100% der Hartharzanteile extrahiert, indem man bei Extraktionsdrücken von 100 bis 220 atü arbeitet und den gewonnenen Extrakt dadurch weiter auftrennt, daß man ihn einer weiteren überkritischen Extraktion bei Drücken von 100 bis 150 atü unterwirft.

Das erfindungsgemäß erhaltene Produkt ist eine hell- bis dunkelgrüne Paste, deren Farbe von der Extraktionstemperatur abhängt; es ist praktisch von Gerbstoffen frei (s. Analyse) und ist für Brauzwecke unmittelbar verwendbar, sofern man es nicht vorzieht, es mit den bei der wäßrigen Extraktion anfallenden Hopfenbestandteilen zu mischen.

Der extrahierte Hopfen ist wesentlich heller als vor der Behandlung und praktisch geruchlos. Besonders dieser Punkt ist für eine nachfolgende wäßrige Extraktion des behandelten Hopfens wichtig, da vor allem die leicht flüchtigen Bestandteile des ätherischen Öls bei der Wasserextraktion und der nachfolgenden Vakuumkonzentrierung nicht mehr verlorengehen können.

Der vom Gesamtharz und den ätherischen Ölen befreite Hopfen kann dann ohne weitere Vorbehandlung in bekannter Weise in wäßriger Phase extrahiert, die Lösung eingengt und der Rückstand unter Inertgas in geeigneten Mischern mit dem  $\text{CO}_2$ -Extrakt vereinigt werden.

In einer weiteren bevorzugten Verfahrensmodifikation kann der vom Gesamtharz und den ätherischen Ölen durch Behandeln mit trockenem, überkritischem  $\text{CO}_2$  befreite Hopfen nicht unmittelbar mit Wasser, sondern zunächst in einem zweiten Schritt mit nunmehr feuchtem, überkritischem  $\text{CO}_2$  bearbeitet werden. (Die Befeuchtung des Gasstroms erfolgt im Behälter *C*.) Man gewinnt dadurch eine Extraktfraktion, deren Bestandteile z. B. schon etwas Gerbstoffcharakter haben. Der so erhaltene, ebenfalls wieder wahlweise fast trockene oder wasserhaltige Extrakt wird dem aus dem ersten Schritt gewonnenen Extrakt zugemischt und dann entweder für sich verwendet oder aber noch der aus der rein wäßrigen Extraktion (= 3. Schritt) anfallende Extraktanteil, der z. B. sprüh- oder gefriergetrocknet werden kann, ebenfalls zugesetzt.

Wie bereits erwähnt, muß für die überkritische Extraktion bei Drücken oberhalb  $p_{\text{krit.}, \text{Gas}}$  und bei Temperaturen oberhalb  $t_{\text{krit.}, \text{Gas}}$  gearbeitet werden. In praxi wählt man bezüglich des Drucks Werte oberhalb 100 atü, bevorzugt 150 bis 400 atü. In bezug auf die Temperaturen richtet man sich nach der thermischen Belastbarkeit des Materials, d. h., man wird hier möglichst niedrige Temperaturen wählen, z. B. im Bereich zwischen  $32$  bis etwa  $100^\circ\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $40$  und  $50^\circ\text{C}$ .

#### Beispiele

1. 1 kg lufttrockener Hallertauer Hopfen wurde in der Anlage gemäß Zeichnung unter folgenden Bedingungen mit trockenem  $\text{CO}_2$  bearbeitet:

Extraktionsdruck .....  $p_1 = 315$  atü,  
 Extraktionstemperatur .....  $t_1 = 50^\circ\text{C}$ ,  
 Entmischungsdruck .....  $p_2 = 67$  atü,  
 Entmischungstemperatur ....  $t_2 = 25^\circ\text{C}$ .  
 Dauer: 7 Stunden

Insgesamt umgewälzte  $\text{CO}_2$ -Menge: 49,6 kg.

#### Ergebnis

Es wurden 170 g eines wasserhaltigen, olivgrünen, 10  
 pastösen Extrakts erhalten. Der zurückbleibende  
 extrahierte Hopfen war gelbhellgrün und nahezu  
 geruchlos.

Der von Harzanteilen befreite Hopfen wurde nun  
 ohne weitere Vorbehandlung 3 Stunden mit 10 l 15  
 Wasser im Wasserbad bei 90 bis  $95^\circ\text{C}$  extrahiert,  
 die Treber abfiltriert und die Lösung im Vakuum bei  
 40 bis  $50^\circ\text{C}$  Badtemperatur bis zur sirupösen Konsi-  
 stenz des Rückstands eingeeengt. Nach der Gefrier-  
 trocknung ergaben sich 209 g eines hellbraunen 20  
 Pulvers. Diese Masse wurde dann mit dem zuvor  
 erhaltenen  $\text{CO}_2$ -Extrakt unter Inertgas bei Zimmer-  
 temperatur intensiv gemischt, was 379 g Hopfenextrakt  
 ergab. Die Analyse desselben gibt folgende Tabelle  
 wieder:

Tabelle 1

Bestimmung	Hopfen, unbearb.	Extrakt	Hopfen, nach Wasser- extrak- tion
Wassergehalt, %	9,9	13,2	5,33
Gesamtharz, %	13,9	33,2	2,1
Gesamtweichharze, %	12,6	30,8	1,4
$\alpha$ -Säuren, %	5,2	13,8	<0,1
$\beta$ -Säuren, %	7,4	17,0	1,4
Hartharze, %	1,3	2,4	0,7
Gerbstoffe, %	4,1	3,8	<0,1

2. 1 kg lufttrockener Hallertauer Hopfen wurde in  
 der Anlage unter folgenden Bedingungen mit trockene-  
 nem  $\text{CO}_2$  bearbeitet:

Extraktionsdruck .....  $p_1 = 400$  atü,  
 Extraktionstemperatur .....  $t_1 = 45^\circ\text{C}$ ,  
 Entmischungsdruck .....  $p_2 = 60$  atü,  
 Entmischungstemperatur ....  $t_2 = 45^\circ\text{C}$ .

#### Ergebnis

Es wurden 110 g eines nahezu wasserfreien, oliv-  
 grünen, pastösen Extrakts erhalten. Der zurück-  
 bleibende extrahierte Hopfen war gelbhellgrün und

nahezu geruchlos. Die Analyse gibt folgende Tabelle  
 wieder:

Tabelle 2

Bestimmung	Hopfen, unbearb.	Extrakt	Hopfen, nach $\text{CO}_2$ - Extrak- tion
Wassergehalt, %	7,0	<1	6,9
Gesamtharze, %	14,5	98	3,6
Gesamtweichharze, %	12,7	87	1,5
$\alpha$ -Säuren, %	4,4	33,8	unter der Nach- weis- grenze
$\beta$ -Säuren, %	8,3	53,2	1,5
Hartharze, %	1,8	11	2,1
Extraktionsgrad der $\alpha$ -Säuren, %			100
Extraktionsgrad der Gesamtharze, %			76
Gerbstoffe, %	3,55	<0,1	4,2

3. 1 kg lufttrockener Hallertauer Hopfen wurde in  
 der Anlage unter folgenden Bedingungen mit  $\text{N}_2\text{O}$   
 bearbeitet:

Extraktionsdruck .....  $p_1 = 200$  atü,  
 Extraktionstemperatur .....  $t_1 = 50^\circ\text{C}$ ,  
 Entmischungsdruck .....  $p_2 = 70$  atü,  
 Entmischungstemperatur ....  $t_2 = 25^\circ\text{C}$ .

#### Ergebnis

Es wurden 150 g eines wasserhaltigen, olivgrünen,  
 pastösen Extrakts erhalten. Der zurückbleibende  
 extrahierte Hopfen war gelbhellgrün und nahezu  
 geruchlos. Die Analyse gibt folgende Tabelle wieder:

Tabelle 3

Bestimmung	Hopfen, unbearb.	Extrakt	Hopfen, nach $\text{N}_2\text{O}$ - Extrak- tion
Wassergehalt, %	9,9	33	5,9
Gesamtharz, %	13,9	66,5	2,75
Gesamtweichharz, %	12,6	64,6	1,84
$\alpha$ -Säuren, %	5,2	28,4	0,17
$\beta$ -Säuren, %	7,4	36,2	3,3
Hartharze, %	1,3	1,9	0,9
Gerbstoffe, %	4,1	<0,1	4,5

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen